

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-310491

(P2001-310491A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
B 4 1 J 2/32		B 4 1 J 3/20	1 0 9 A 2 C 0 6 5
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Q 2 H 1 1 1
5/40			F
			H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-129445 (P2000-129445)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 今野 武士

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 畠山 晶

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

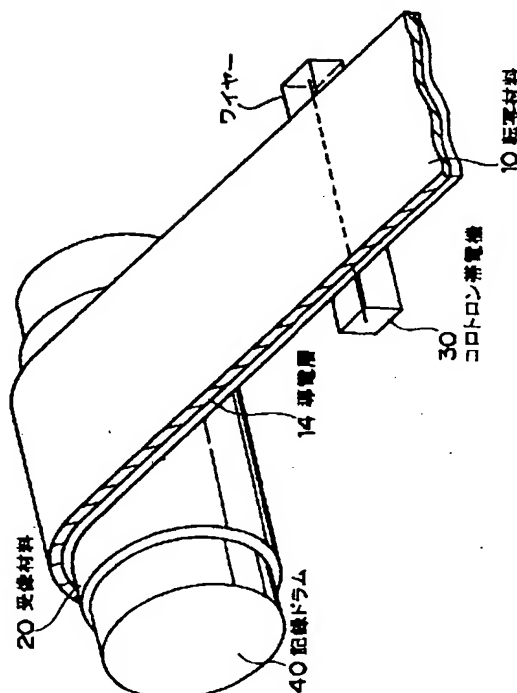
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 転写材料または受像材料にクッション層を設けないでも、画像の白抜けがなく、高解像度で良好な画質の画像と、良好な色調を持つ転写画像を形成することができる画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも光透過性の支持体、光透過性の導電層、光熱変換層および色材層を有する転写材料の色材層面を、コロナ放電により帯電させ、その後、前記色材層面を、少なくとも支持体と受像層を有する受像材料の受像層面と重ね、転写材料の側からレーザー光を像様に照射して、転写材料の色材層を受像層の表面に転写して、受像材料表面に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも光透過性の支持体、光透過性の導電層、光熱変換層および色材層を有する転写材料の色材層面を、コロナ放電により帯電させ、その後、前記色材層面を、少なくとも支持体と受像層を有する受像材料の受像層面と重ね、転写材料の側からレーザー光を像様に照射して、転写材料の色材層を受像層の表面に転写して、受像材料表面に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記受像材料として、少なくとも支持体、導電層および受像層を有する受像材料を用いることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 転写材料の導電層の表面抵抗率が $10^{11} \Omega/\square$ 以下であり、かつ転写材料の受像材料と接触する側の表面抵抗率が $10^{11} \Omega/\square$ 以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 受像材料の導電層の表面抵抗率が $10^{11} \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項5】 転写材料の色材層表面から導電層までの厚さが、受像材料の受像層表面から導電層までの厚さと等しいかまたはそれ以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項6】 コロナ放電による帯電が、コロトロン帯電法であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光を用いて転写材料から受像材料表面に画像を転写することにより、高解像度の画像を形成する画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱転写による画像記録方法として、サーマルヘッドを用いて熱転写材料を直接加圧加熱する方式が実用化されている。この方式は、低騒音でかつ簡単な装置構成で実施することができるとともに、メンテナンスフリーでかつドライ処理であるといった優れた特徴を有するものである。サーマルヘッド自体も近年では高密度化が進んでおり、当該方式においても画像の高解像度化は、かなりのレベルで達成することができる。

【0003】 一方、より高解像度の画像を記録することのできる熱転写による画像記録方法として、レーザー光を転写材料に照射し、転写材料中で前記レーザー光を熱に変換し、該熱により感熱記録を行うレーザー熱転写記録方式が知られている。かかる方式は、エネルギー供給源であるレーザー光を数ミクロン程度まで集光できるので、サーマルヘッドによる方式に比べ解像度を飛躍的に

向上させることが可能になる。

【0004】 レーザー熱転写記録方式に用いられる転写材料としては、支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、および顔料が熱溶融性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶融転写材料（特開平5-58045号公報等）が知られている。かかる熱溶融転写材料を用いる場合、光熱変換層のレーザー光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶融し、熱溶融転写材料上に積層配置された受像材料上に転写され、受像材料上に転写画像が形成される。

【0005】 また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（ $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられ、熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、レーザー光の照射により小さくなる転写材料を用いて、その転写材料上に積層配置した受像材料上に高精細画像を形成する画像形成方法が記載されている。この画像形成方法では、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザー光の照射を受けた領域で熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が、転写材料上に積層配置された受像材料上に転写され、受像材料上に転写画像が形成される。

【0006】 レーザー光を利用した画像形成方法は、受像材料として受像層（接着層）を付設した印刷紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像材料上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は高精細な画像が容易に得られるという利点を有する。

【0007】 これらの熱転写による画像形成方法では、画像を転写する際の転写材料と受像材料との密着性が、画像の解像度に大きな影響を与えるため、高解像度の画像を得るためには、いかにして両者の密着性を高めることができるかが鍵となる。

【0008】 転写材料と受像材料との密着性を高める方法として、転写材料および/または受像材料に柔軟性を持たせたクッション層を設け、両者の凹凸を吸収させる方法が開示されている（特開平5-169861号公報）。

【0009】 しかし、受像材料にクッション層を設けた場合、受像材料を最終的な記録媒体とすることが困難であり、受像材料に形成された画像をさらに最終的な記録媒体に転写するための工程が必要となり、工程が煩雑化するという問題があった。さらに、転写材料にクッション層を設け、受像材料を最終的な記録媒体とした場合にも、最終的な記録媒体の表面の凹凸をクッション層で十分に吸収できない場合があり、転写材料と受像材料と

の密着性を確保せずとも、高解像度で良好な画質の画像を形成することができる画像形成方法が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、転写材料または受像材料にクッション層を設けなくても、画像の白抜けがなく、高解像度で良好な画質の画像と、良好な色調を持つ転写画像を形成することができる画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の画像形成方法を提供することにより解決される。

(1) 少なくとも光透過性の支持体、光透過性の導電層、光熱変換層および色材層を有する転写材料の色材層面を、コロナ放電により帯電させ、その後、前記色材層面を、少なくとも支持体と受像層を有する受像材料の受像層面と重ね、転写材料の側からレーザー光を像様に照射して、転写材料の色材層を受像層の表面に転写して、受像材料表面に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

(2) 前記受像材料として、少なくとも支持体、導電層および受像層を有する受像材料を用いることを特徴とする前記(1)に記載の画像形成方法。

(3) 転写材料の導電層の表面抵抗率が $10^{11}\Omega/\square$ 以下であり、かつ転写材料の受像材料と接触する側の表面抵抗率が $10^{11}\Omega/\square$ 以上であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の画像形成方法。

(4) 受像材料の導電層の表面抵抗率が $10^{11}\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれか1に記載の画像形成方法。

(5) 転写材料の色材層表面から導電層までの厚さが、受像材料の受像層表面から導電層までの厚さと等しいかまたはそれ以上であることを特徴とする前記(1)ないし(4)のいずれか1に記載の画像形成方法。

(6) コロナ放電による帯電が、コロトロン帯電法であることを特徴とする前記(1)ないし(5)のいずれか1に記載の画像形成方法。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の画像形成方法は、少なくとも光透過性の支持体、光透過性の導電層、光熱変換層および色材層を有する転写材料の色材層面を、コロナ放電により帯電させ、その後、前記色材層面を、少なくとも支持体と受像層を有する受像材料の受像層面と重ね、転写材料の側からレーザー光を像様に照射して、転写材料の色材層を受像層の表面に転写して、受像材料表面に画像を形成することを特徴とする。次に本発明の画像形成方法を図を用いて説明する。図1は、本発明の画像形成方法を説明する概念図である。図1中、10は導電層14を有する転写材料、20は受像材料、40は記録ドラムおよび30はコロナ帯電装置の1種である、ワイアーを用いたコロトロン帯電機をそれぞれ示す。記録ドラ

ム40に受像材料を密着させて載せる。一方、転写材料を受像材料の上に移動させる前に、色材層面をコロナ帯電させる。帯電させた後、帯電させた転写材料を移動させて受像材料20に重ね合わせ、その後、レーザー光を転写材料側から画像様に時系列的に照射し(図2参照)、色材層を転写させ、その後受像材料と転写材料とを剥離させる。また、図2は転写材料および受像材料の一例の断面構造を示しており、この例では、転写材料10は導電層2、支持体4、光熱変換層6および色材層8からなり、また受像材料20は支持体12、導電層14および受像層16からなっている。この方法により、白抜けのない高画質の画像が得られる。

【0013】以下、本発明の画像形成方法について、各構成に分けて、詳細に説明する。

1. 転写材料

【光透過性支持体】転写材料の光透過性支持体(以下、単に「支持体」という場合がある。)の材料としては、光透過性があれば特に限定されるものではなく、各種の支持体材料を目的に応じて採用することができる。支持体材料の好ましい例としては、レーザー光を透過させ得る透明な合成樹脂材料であり、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の合成樹脂材料を挙げることができる。なかでも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。

【0014】転写材料の光透過性支持体には、その上に設けられる層との密着性を向上させるために、必要に応じて、表面活性化処理、および/または、一層または二層以上の下塗層の付設を行うことができる。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体とその上の層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01~2 μm である。

【0015】【導電層】転写材料の導電層は、たとえば導電性物質をバインダーからなる層が挙げられる。導電性物質としては、酸化スズ、ポリエチレングリコール、カーボンブラック、界面活性剤、無機塩等が挙げられるが、中でも特開昭61-20033号公報に記載されているアンチモンをドーブした酸化スズ微粒子が好ましく用いられる。更に好ましくは、特開平11-15109号公報に記載された針状の酸化スズ微粒子などである。また、バインダーとしては、後述の光熱変換層の箇所で説明するバインダーが好ましく使用される。導電層の形

成は、前記のごとき導電性物質とバインダーを適当な溶媒を用いて調製した塗布液を塗布乾燥することにより形成される。導電層の厚さは、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ より薄いと、導電層が温湿度の影響を受け易く導電性が不安定になりやすい。また、 $2 \mu\text{m}$ より厚いと転写材料の透明性が低下しやすい。したがって、導電層の厚さは、前記範囲が適切である。また、導電層の表面抵抗率が、 $10^{11} \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。表面抵抗率が $10^{11} \Omega/\square$ を超えると、コロナ帯電による電荷が乗りにくくなる。好ましくは $10^9 \Omega/\square$ 以下である。転写材料における導電層の位置は、特に制限はないが、好ましくは導電層を光熱変換層より支持体側に設けることが、コロナ帯電した転写材料を受像材料に重ねたときに受像材料との密着性が良くなるため好ましい。また、後述のように本発明の画像形成方法においては、受像材料にも導電層を設けることが好ましいが、この場合、転写材料の色材層表面から導電層までの厚さが、受像層の受像層表面から導電層までの厚さと等しいかまたはそれ以上であることが望ましい。したがって、転写材料としてはたとえば、導電層を光透過性支持体片面に設け、前記支持体のもう1つの面に光熱変換層および色材層をこの順で設けたものが好ましく使用される。

【0016】〔光熱変換層〕本発明の転写材料における光熱変換層は、光熱変換物質が含有され、レーザー光によるエネルギーを熱に変換しインク層の熱転写を可能とする機能（光熱変換能）を有している。

【0017】（光熱変換物質）本発明に使用可能な光熱変換物質としては、特に限定されるものではなく、従来公知のあらゆる光熱変換物質を用いることができる。従来公知の光熱変換物質とは、一般的にはレーザー光を吸収することのできる色素（顔料等）であり、このような色素（顔料等）としては、有機色素や、カーボンブラックのような黒色顔料が挙げられ、本発明においては、光熱変換層の膜強度の点で有機色素を用いることが好ましい。

【0018】有機色素の具体例としては、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザー記録のレーザー吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料以外のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、およびジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素が挙げられる。なかでも、シアニン色素が光熱変換効率やレーザー光に対する破壊されにくさの点で好ましい。光熱変換物質は、高い光熱変換能を有することが望まれ、特に好ましい光熱変換物質として、特願平10-140924号に一般式(1)として記載されているインドレニン系化合物が挙げられる。

【0019】光熱変換物質の添加量としては、後述のバ

インダーとの固形分重量比が $1:20 \sim 2:1$ （光熱変換物質：バインダー）の範囲にあることが好ましく、特に $1:10 \sim 2:1$ の範囲にあることが好ましい。バインダーの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像材料に転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またバインダーが多すぎると、所望の光吸収率を達成すべく光熱変換層の層厚を大きくせざるを得ず、感度低下を招きやすい。

【0020】光熱変換層の層厚は、 $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また光熱変換層は、最大吸収波長が $700 \sim 1500 \text{nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $750 \sim 1000 \text{nm}$ の範囲であり、当該波長での吸光度（光学密度）としては、 $0.1 \sim 1.3$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1.1$ の範囲である。

【0021】（バインダー）光熱変換層は、上記光熱変換物質およびバインダーを適当な溶媒に分散させて塗布液を調製し、これを塗布、乾燥することにより形成される。バインダーとしては、例えば、アクリル酸等のアクリル系モノマーの単独重合体または共重合体、セルロースアセテート等のセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等の縮合系ポリマー、ブタジエン/スチレン共重合体のようなゴム系の熱可塑性ポリマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素/メラミン樹脂等が挙げられる。これらの内、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリイミド等のポリマーが好ましく使用される。また、特に好ましいバインダーとして、特願平10-140924号に記載のポリイミド樹脂が挙げられる。

【0022】（光熱変換層の形成方法）光熱変換層は、既述の如く光熱変換物質とバインダーとを溶解・分散した塗布液を調製し、これを塗布、乾燥することにより設けることができる。塗布液を調製するための溶媒としては、例えば、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサソラン、ジメチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、水等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法にて行うことができる。

【0023】〔色材層〕本発明の転写材料における色材層は、色素および非晶質有機高分子重合体を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。色材層の表面抵抗率、すなわち転写材料の受像材料と接触する側の表面抵抗率は、 $10^{11} \Omega/\square$ 以上に設定することが好ましい。その理由は、色材層の表面をコロナ帯電させる際、表面抵抗率がこれより小さいと、帯電した電荷が

直ちに漏洩し、帯電の効果がなくなるからである。

【0024】(色素)色素は一般に有機色素と無機色素とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。色素の例としては、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ジオキサジン系色素、キナクリドン系色素、イソインドリノン系色素、ニトロ系色素等の有機色素や、カーボンブラック、チタンブラック、チタンイエロー等の無機色素を挙げることができ、本発明においては、印画した画像の色調の観点から光熱変換層に添加されるべき有機色素を実質的に含まないことが好ましい。なお、本発明において、「色材層に有機色素を実質的に含まない」とは、インク層の透過光学濃度(支持体分を含む)の吸収ピークを示す波長における該有機色素の濃度が全濃度の5%以下である事をいう。本発明では、色材層は色素を30~70重量%含むことが好ましく、より好ましくは40~60重量%含むことである。

【0025】(非晶質有機高分子重合体)本発明における転写材料の色材層に含まれる非晶質有機高分子重合体としては、軟化点が40℃~150℃のものが好ましく、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレンおよびその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類およびメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステルおよびアクリル酸、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸およびマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。本発明における転写材料では、色材層は非晶質有機高分子重合体を70~30重量%含むことが好ましく、より好ましくは60~40重量%含むことである。

【0026】(その他の成分)本発明の画像形成方法により、複数の転写材料を用いて、同一の受像材料上に多数の画像層(画像が形成されたインク層)を繰返し重ね合わせて多色画像を形成する場合には、画像間の密着性を高めるために色材層は可塑剤を含むことが好ましい。そのような可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸

ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物が挙げられる。また、上記のような一般的な可塑剤以外にも、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、用いられるバインダーの種類によっては好適に併用される。なお、可塑剤は2以上組合せて用いてもよい。

【0027】また、可塑剤は一般的に、色材層において、色素および非晶質有機高分子重合体の総量と、可塑剤との重量比が、100:1~100:3、好ましくは100:1.5~100:2の範囲となるように用いられる。色材層には、上記の成分に加えて、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等が添加される。色材層の層厚(乾燥層厚)は好ましくは0.2~1.5 μ m、より好ましくは0.3~1.0 μ mである。

【0028】(色材層の形成方法)色材層は、既述の如く光熱変換物質とバインダーと、必要に応じて、その他の成分を溶解・分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層(後述の感熱剥離層を形成する場合には、その上)に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液を調製するための溶剤は、光熱変換層の形成方法の項で述べたと同様である。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

【0029】[感熱剥離層]本発明における転写材料の色材層と光熱変換層との間には、光熱変換層の光熱変換物質により発生した熱の作用により、気体を発生するか付着水等を放出し、これにより光熱変換層と、色材層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物(ポリマーまたは低分子化合物)、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物(ポリマーまたは低分子化合物)等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0030】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着され

ているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0031】感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のポリマーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることがさらに好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層をそのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μmであり、0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

【0032】感熱剥離層は、光熱変換層の光熱変換物質により発生した熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と、色材層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が色材層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色されていないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し50%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下である。

【0033】なお、本発明における転写材料には、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を添加した光熱変換層塗布液を支持体に塗布し、光熱変換層が備えるべき機能と、感熱剥離層が備えるべき機能とを兼ね備えるような光熱変換層を形成する構成とすることもできる。

【0034】〔光反射防止層〕本発明における転写材料には、支持体の色材層を設けた面の反対面に、光反射防止層を設けることが好ましい。光反射防止層を設けることで、転写材料の表面にレーザー光を画像様に照射するレーザー光照射操作の際に、光の乱反射による画像の乱れや解像度の低下を防止することができる。

【0035】光反射防止層としては、一般的な形成方法として、異なった屈折率を有する材料を積層して、光の

反射防止効果を持たせることが行われており、当該方法によることが効果的である。このような効果を有する材料としては、SnS、InS、GeS等の硫化物や、In、Sn、Te、Ga、Siの酸化物等が挙げられる。

【0036】本発明における転写材料の色材層の表面には、傷つき防止のために、必要に応じて保護用のカバーフィルム（例、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリエチレンシート等）を積層したり、予め受像材料（特に後述の受像材料）を積層しておくことも可能である。

【0037】2. 受像材料

本発明において受像材料は、レーザー光の照射により転写材料の色材層が画像に転写され画像が形成されるものであり、当該受像材料を最終的な転写媒体とするためには、一般の紙、プラスチックシート等画像を得ようとするあらゆる媒体を受像材料として用いることができる。より高精細、高発色な画像を得るためには、受像材料として、表面が受像に適した状態に処理されているもの（以下、このような受像材料を「受像シート」という。）を用いることが好ましい。

【0038】受像材料は、通常、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙等のような通常のシート状の支持体に一ないし二以上の受像層が付設されたものである。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷紙、コート紙等を用いることができる。受像材料の支持体の厚さは通常10~400μmであり、25~200μmであることが好ましい。支持体の表面は、受像層または導電層との密着性、あるいは熱転写材料のインク層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0039】受像材料の表面に転写材料の色材層を転写、固定することを補助するために、支持体の表面には前述のように受像層を一層若しくは二層以上付設することが好ましい。受像層は、有機重合体バインダーを主体として形成される層である。バインダーは熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のようなビニル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、インク層との間の適度な接

着力を得るために、ガラス転移温度 (T_g) が 90°C より低いポリマーであることが好ましい。また、受像層のガラス転移温度を調節するために受像層に可塑剤を添加することが好ましい。

【0040】また、本発明の画像形成方法において、受像材料に導電層を設けることが転写材料と受像材料との密着性向上の点から好ましい。受像材料の導電層は、転写材料における導電層と同様に、導電性物質とバインダーを含む層が挙げられる。バインダーおよび導電性物質としては、転写材料における導電層と同じものが使用できる。また、受像材料における導電層の表面抵抗率が、 $10^{11}\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。表面抵抗率が $10^{11}\Omega/\square$ を超えると、転写材料の上にコロナ放電によって帯電させた電荷が、その対電荷を受像材料の該導電層に誘起しにくくなり、結果的には、転写材料と受像材料との間のクーロン力による密着力を弱めることになりやすい。表面抵抗率は好ましくは $10^9\Omega/\square$ 以下である。この導電層の厚さは好ましくは $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ である。 $0.01\mu\text{m}$ より薄いと導電性が不充分になりやすく、また、 $2.0\mu\text{m}$ より厚いと導電剤により着色して商品価値を損なうこととなりやすいので、前記範囲が適切である。なお、前記導電層は、画像形成の際に接地することが好ましい。接地しないと、若干、転写材料に帯電した電荷が、受像材料に對電荷を誘起しにくくなり、せっかく設けた導電層の効果を減ずることになる。

【0041】転写材料と受像材料との積層体は、転写材料の色材層側と受像材料の受像側（受像材料の場合には受像層側）とを重ね合せて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は 130°C 以下とすることが好ましく、 100°C 以下とすることがさらに好ましい。

【0042】3. 画像形成方法
次に本発明の画像形成方法について説明する。本発明におけるコロナ放電による帯電は、たとえばワイアーを用いたコロトロン帯電機により行うことができるが、これに限定されるものではない。コロナ帯電装置の中でもコロトロン帯電機は色材層面を均一に帯電させることができる。帯電は、正、負のいずれでもよいが、どちらかといえば正帯電の方が均一に帯電させることができる。帯電の電圧は、コロトロンワイアーの性質にもよるが $5\sim 6\text{Kv}$ が適切である。また、転写材料10が帯電しているので、受像材料20と転写材料10を重ねる際、皺が発生する場合がある。そのため帯電させた転写材料10に強いテンションをかけながら受像材料20の上に重ねることが好ましい。

【0043】また、図示しないが、受像材料20を固定する記録ドラムは、内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラムとしてもよく、受像材料を真空圧で吸引することにより、受像材料と転

写材料の密着性が増し、本発明の効果である白抜け防止効果がより改善される。また、このような真空形成機構を使用する場合には、転写材料の方を受像材料よりも幅広に作製し、記録ドラムに直接接触する転写材料を真空機構によりドラムに密着させることが好ましい。

【0044】レーザー光照射操作は、画像形成用積層体の転写材料10側から、通常、記録ドラム40の幅方向に往復するように走査し、そのレーザー光照射操作中は記録ドラム40を一定の角速度で回転させる。また、以上のような記録ドラム40を用いずに、レーザー光の出力ヘッドにより、平面上を走査して記録を行うような形態でもよい。

【0045】レーザー光としては、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光、ヘリウムカドミウムレーザー光等のガスレーザー光、YAGレーザー光等の固体レーザー光、半導体レーザー光、色素レーザー光、エキシマレーザー光等の直接的なレーザー光が利用される。あるいは、これらのレーザー光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。本発明の画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさ等を考慮すると、半導体レーザーを用いることが好ましい。また、本発明の画像形成方法では、レーザー光は、光熱変換層上でのビーム径が $5\sim 50\mu\text{m}$ （特に $6\sim 30\mu\text{m}$ ）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は $1\text{m}/\text{秒}$ 以上（特に $3\text{m}/\text{秒}$ 以上）とすることが好ましい。

【0046】本発明の画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、また多色画像の形成にも有利に利用することができる。本発明の画像形成方法で、多色画像を形成するためには、例えば互いに異なる色の色剤を含む色材層を有する転写材料を独立に三種（三色）以上製造し、それぞれについて受像材料と画像形成用積層体を形成し、色分解フィルタによる画像に基づくデジタル信号に従うレーザー光照射操作と、それに続く転写材料と受像材料の引きはがし操作を行い、各色の色分解画像を受像材料に形成し、ついでその受像材料を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体若しくはそれに近似した支持体上に積層させる方法が挙げられる。

【0047】さらに本発明の画像形成方法においては、転写材料あるいは受像材料においてはクッション層を設けることも可能である。本発明において転写材料あるいは受像材料においてはクッション層を設け、この転写材料と受像材料の間に電界を印加させることにより、白抜け防止の効果が一層大きくなる。また、本発明においては受像材料および転写材料をドラム等に支持するためにドラム内から真空引きをすることは必ずしも必要でないが、真空引きを加えることにより白抜け防止の効果がより改善される。

【0048】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、文中で特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味する。

【0049】(実施例1)

〔導電層塗布液組成〕

・バインダー（リカコートSN-20、新日本理化（株）製）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン	2000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.5部
・酸化スズ微粒子1	100部

【0050】なお、上記組成中の酸化スズ1は、以下の方法により調製した。特開昭61-20033号公報の実施例に記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合微粒子80部と、N-メチル-2-ピロリドン160部と、直径1mmのジルコニアビーズ80部と、をステンレス性の容器に入れてペイントシェーカーで6時間分散した。

【0051】支持体（厚さ75 μ m、A4サイズのポリエチレンテレフタレートフィルム）の一方の表面上に、上記の導電層塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用い※20

〔光熱変換層塗布液組成〕

・光熱変換物質（NK-2014、日本発色色素（株）製；赤外線吸収色素）	10部
・バインダー（リカコートSN-20、新日本理化（株）製）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン	2000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1部

【0054】前記1）において導電層を形成した支持体の導電層を形成していない面の上に上記光熱変換層塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、支持体上に光熱変換能を有する中間層を形成した。

【0055】得られた光熱変換層は、波長700～1000nmの範囲では830nm付近に吸収極大があり、★

〔イエロー顔料分散母液組成〕

・ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、デンカブチラール#2000-L、ビカット軟化点57℃）の20重量%溶液	12部
・色材（イエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー14））	24部
・分散助剤（ソルスバースS-20000、ICI（株）製）	0.8部
・n-プロピルアルコール	110部
・ガラスビーズ	100部

【0057】下記塗布液組成に示す各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、イエローのインク層塗布液を☆

〔塗布液組成〕

・上記イエロー顔料分散母液	20部
・n-プロピルアルコール	60部
・界面活性剤（メガファックF-176PF、大日本インキ化学工業（株）製）	0.05部

【0058】前記2）において形成した光熱変換層の上◆50◆に、上記インク層塗布液をホワイラーを用いて1分間塗

*＜転写材料の作製＞

1) 支持体への導電層の形成

下記塗布液組成に示す各成分をスターラーで攪拌しながら混合し、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で1時間分散処理して、導電層塗布液を調製した。

※て塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、導電層を乾燥膜厚で0.16 μ mに形成した。25℃60%RHの雰囲気中で測定した表面抵抗率は $2 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0052】2) 光熱変換層の形成

下記塗布液組成に示す各成分をスターラーで攪拌しながら混合し、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で1時間分散処理して、光熱変換層塗布液を調製した。

【0053】

★その吸光度（光学密度：OD）をマクスウェル温度計で測定したところ、OD=1.08であった。

【0056】3) イエローインク層（色材層）の形成

下記顔料分散母液組成に示す各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で2時間分散処理した後、ガラスビーズを除去し、イエロー顔料分散母液を調製した。

☆調製した。

布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、中間層の上にイエローのインク層（顔料64、2重量%、ポリビニルブチラール33、7重量%）を形成した。得られたインク層の吸光度（光学密度：OD）をマクベス濃度計で測定したところ、OD=0.7であった。インク層の層厚は、前記中間層の場合と同様に測定したところ、平均で0.4μmであった。この後、表面抵抗率を常温常湿下で測定したところ、 $1.2 \times 10^{12} \Omega/\square$ であった。以上の工程により、支持体の片方の面に導電層、もう一方の面に光熱変換層および色材層が設けられた熱転写材料を作製した。

【0059】＜受像材料の作製＞

1) 導電層の形成

〔第一受像層塗布液組成〕

・塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体（MPR-TSL、日信化学（株）製）	25部
・ジブチルオクチルフタレート（DOP、大八化学（株）製）	12部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	4部
・溶剤（メチルエチルケトン）	75部

【0061】前記の1)で形成した導電層の表面上に記の第一受像層塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、第一受像層（厚さ20μm）を形成した。

〔第二受像層塗布液組成〕

・ポリビニルブチラール（デンカブチラール#2000-L、電気化学工業（株）製）	16部
・N、N-ジメチルアクリルアミド/ブチルアクリレート共重合体	4部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.5部
・溶剤（n-プロピルアルコール）	200部

【0062】前記の①で形成した第一受像層の上に、上記第二受像層塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して第二受像層（厚さ2μm）を形成した。以上の工程により、支持体の上に導電層と二層の受像層が積層された受像材料を作製した。

【0063】＜画像形成＞図1に示す画像形成装置を用いて画像形成を行った。具体的には、真空吸着用のサクシオン穴（図示せず）が設けられた記録ドラムの表面に受像材料を受像層が表面になるように供給し、真空圧により受像材料をドラム表面に密着させる。この受像材料の上に転写材料を、その色材層が受像材料の受像層面に対向するように供給する。受像材料と転写材料が接する位置の前方に置かれたコロトロン帯電機によりコロナ放電を行い、転写材料の色材層面を帯電させた。帯電電圧は0.7Kvとした。この際、受像材料の導電層および記録ドラムを接地した。帯電した転写材料は、記録ドラム上に移動し受像材料と重ね合わせられる。両者が重ね★50

*導電層塗布液として、転写材料の導電層形成に用いた塗布液のバインダーを塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体に代えたほかは転写材料の導電層形成に用いた塗布液を用いた。支持体（厚さ100μm、A4サイズのポリエチレンテレフタレートフィルム）の一方の表面上に、前記塗布液を用いて、他は転写材料の導電層形成と同様にして、受像材料の導電層（膜厚0.15μm）を形成した。得られた導電層の表面抵抗率は $7.2 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0060】2) 受像層の形成

① 第一受像層の形成

下記塗布液組成に示す各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第一受像層塗布液を調製した。

※② 第二受像層の形成

下記塗布液組成に示す各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第二受像層塗布液を調製した。

★合った状態において、図示しないレーザー照射装置によりレーザー光を照射し、色材層を受像層に転写した。

【0064】レーザー光としては波長830nmの半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で径が7μmのスポットとなるように集光し、記録ドラム14の回転方向（主走査方向）に対して直角方向に移動させながら（副走査）、画像形成用積層体へのレーザー画像記録を行った。レーザー照射条件は次の通りである。

レーザーパワー：110mW

主走査速度：4m/秒

副走査ピッチ（1回転当たりの副走査量）：20μm

上記のレーザー画像記録を行った後、画像形成用積層体を記録ドラム14から取り外し、受像材料12と転写材料10とを手で引きはがし、受像材料12上に画像を形成した。得られた画像は極めて良好な画質であった。

【0065】

【発明の効果】本発明の画像形成方法によれば、転写材料あるいは受像材料にクッション層を設けなくても、画

像の白抜けがなく、高解像度で良好な画質の画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成方法を示す概念図である。

【図2】 本発明で使用する受像材料と転写材料の断面の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

A：外部電源

2：導電層

4：支持体

6：光熱変換層

8：色材層

10：転写材料

12：支持体

14：導電層

16：受像層

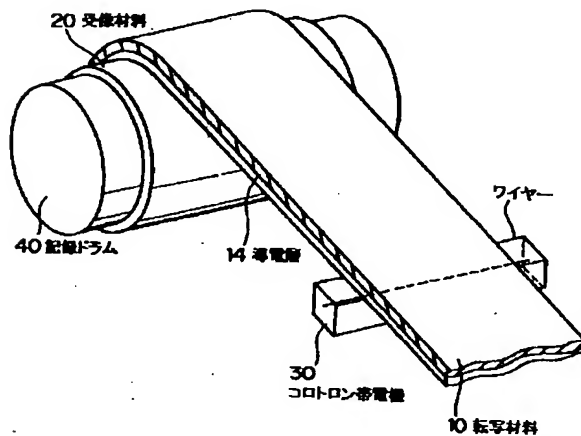
20：受像材料

30：コロトロン帯電機

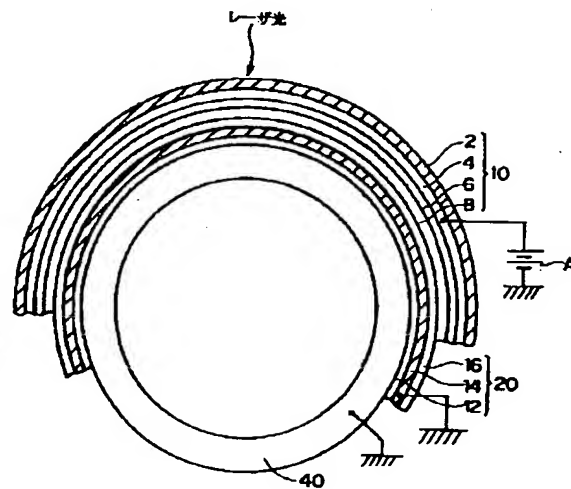
40：記録ドラム

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 川越 茂樹

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C065 AB02 AF02 CA03 CA08 CA10
CA13

2H111 AA12 AA14 AA35 AA46 BA07

BA32 BA38 BA61 BA74 BA76

CA04 CA32 CA41